



TITLE:

多官能基性単位間結合によるゲル化に関する研究( Abstract\_要旨 )

AUTHOR(S):

山邊, 時雄

---

CITATION:

山邊, 時雄. 多官能基性単位間結合によるゲル化に関する研究. 京都大学, 1967, 工学博士

ISSUE DATE:

1967-09-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/212337>

RIGHT:

氏 名	山 邊 時 雄 やま べ と き お
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 131 号
学位授与の日付	昭 和 42 年 9 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 燃 料 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	多官能基性単位間結合によるゲル化に関する研究
論文調査委員	(主 査) 教 授 福 井 謙 一 教 授 新 宮 春 男 教 授 堀 尾 正 雄

### 論 文 内 容 の 要 旨

この論文は、多官能基性の単位間結合によって単量体単位が連結される高分子形成反応におけるゲル化の現象に関し、理論的ならびに実験的に研究した結果を、11章にまとめたものである。

第1章においては、従来研究されたゲル化理論および架橋反応理論について展望し、その問題点および未解決分野を指摘している。

第2章においては、従来のゲル化理論がいずれも二官能基性の単位間結合による高分子生成のみをとりあつかうのにたいし、三官能基性の単位間結合によるゲル化反応が実在することを例によって示し、対応するゲル化理論のくみたてを試みている。

すなわち、まず二つの等反応性官能基をもつ単量体が、三官能基性単位間結合を介して重合または縮合する場合の最確分子量分布を与える式を導いた。数平均分子量の式に現われる級数の収れん域を定めると、その限界値に相当した反応進行度において、重量平均分子量が無限大となり、二官能基性単位間結合によるゲル化理論におけると同様のゲル化点の性質を現わすことが示される。ゲル化に達するまでの時間は、反応速度論的考察から求めている。

上のとりあつかいにおいては、単量体の官能基数は2であった。これを一般に  $f$  個の官能基をもつ単量体の場合に拡張し、ゲル点およびゲル化時間にたいする表式を得ている。

ついでいろいろの数の等反応性官能基をもつ単量体混合物の場合にもこの理論を拡張することに成功し、その理論を適用しようと考えられる高分子反応の実例について記述している。

第3章においては現実におこる三官能基性単位間結合生成反応においてしばしばみられる副次的な反応をも考慮しよう、第2章の理論を拡張することを試みている。

すなわちまずジイソシアン酸エステルがイソシアヌル環とウレチジンジオン環とを形成しつつ高分子となる場合のように、一部二官能基性単位間結合の生成をともないながら三官能基性単位間結合によってゲル化がおこる場合について理論の拡張を行ない、二官能基性単位間結合の生成に対応してゲル化がおくれ

ることを定量的に明らかにした。

ついでいま一つの重要な副反応である巨環形成、すなわち分子内環化を結果する単位間結合形成をとともなう場合の三官能基性単位間結合によるゲル化の理論をつくり、ゲル化点における反応進行度およびゲル化時間が初濃度によってどのように影響されるかを明らかにし、ある限界初濃度以下ではゲル化点が消失することを導いた。

第4章においては、著者が第2章および第3章で展開した理論的結果と実験との比較検討を行なった結果について述べている。著者はジメチルホルムアミドを溶媒とし、安息香酸ナトリウムを触媒として4, 4-ジイソシアナトジフェニルメタンを重合させるときは、イソシアヌル環を三官能基性単位間結合とする高分子生成反応が進行することを認め、この反応が三官能基性単位間結合によるゲル化の基礎的研究に適していることを知った。ゲル化点における反応進行度およびゲル化時間は、いずれも良好な再現性をもって測定され、それらと初濃度との関係と理論値とのあいだには良好な一致がみられた。またゲル化をおこすための最低初濃度、すなわち第3章において導かれた限界初濃度が、きわめて明確な値として測定されることが示された。

第5章においては、前章までの三官能基性単位間結合によるゲル化理論を、一般に  $j$  官能基性単位間結合の場合に拡張した結果について記している。すなわち一般に  $f$  個の等反応性官能基をもつ単量体が、 $j$  個ずつの官能基からなる単位間結合を仲介として重合する場合におけるゲル化点および平均重合度をも同様に求めることに成功している。さらにこの理論は、一般に  $f$  の値を異にする任意の数の単量体の混合物の場合にも拡張されることを示した。

これらの結果は高分子鎖の架橋反応の場合に有効に適用されることが示される。すなわち  $s$  個の単位からなる高分子鎖を一つの  $s$  官能基性単量体とみなし、その最初の重合度分布は  $s$  を変数とする一定の函数で与えられるものとすればよい。著者はこのようにして求められた一般式が、従来知られている架橋反応に関する理論式を、そのもっとも簡単な場合として含むことを示した。

第6章においては、高分子の生成に関与する単位間結合をつくる官能基数  $j$  の値を異にする任意の種類単位間結合の混在のもとにゲル化が進行する場合の理論について述べている。ただし単位間結合形成に際して同一単量体単位内の官能基を2個以上含むことはないとは仮定している。分子量分布を求める数学的手段は、不完全気体の凝縮理論において Mayer らの用いたものに類似しており、著者はその特質を利用して、ゲル化のおこったあとのゾル相に関する論議も可能であるとしている。

著者は後章に述べられている実際問題への応用を可能ならしめるため、この理論をさらに一般化しようとした。すなわち単位間結合形成に関与する官能基数が同じであってもその結合の状態が異なれば、単位間結合形成の自由エネルギーに差がありうるとし、そのような異なる状態の数が任意の有限個である場合における分子量分布を与える式を導いた。

本章の一般理論は、後章に述べられている新しい独自の応用分野をもち、またポリ縮合によるゲル化に関する従来の理論を、そのもっとも簡単な特別の場合として包含するものである。

第7章と第8章とは、第6章の理論をポリエポキシ化合物の重合の場合に適用した結果について述べたものである。

第7章においては、開始反応の速度定数と生長反応の速度定数とが等しく、かつ停止反応も連鎖移動反応もおこらないとの仮定のもとに、分子量分布、ゲル化点における反応進行度、ゲル化後のゾル分率などを導いた。なおこのような統計力学的に導いた分子量分布と反応速度論的に導いた分子量分布とが全く一致することを確認している。この理論によって、ゲル化点における反応進行度が開始剤量によって変化するという実験事実を説明し得るとしている。

第8章では、さらに開始反応、生長反応、停止反応、連鎖移動反応の各速度定数の大小が、ゲル化点における反応進行度にどのような変化を与えるかを理論的に追究している。

第9章においては第6章の理論をポリビニル化合物のゲル化反応の場合に適用し、不飽和ポリエステル硬化反応、フタル酸ジアリルの重合反応、モノビニル単量体とジビニル単量体との共重合反応などの具体例につき論じている。

第6章の理論は単量体の官能基の種類がただ1種類の場合であった。著者はこれをさらに拡張し、単量体のもつ官能基の種類が2種、あるいはさらに任意の数である場合を考え、ついに理論をそのもっとも一般的な形態において完成した。その結果を第10章と第11章とに述べ、ゲル化理論としてはいまだとりあつかいの対象とされなかったいくつかの形式のポリ結合およびポリビニル化合物の重合によるゲル化反応の論議に応用している。

## 論文審査の結果の要旨

主として Flory, Stockmayer などによって発展させられた高分子形成におけるゲル化理論は、いずれも単に2個の官能基よりなる単位間結合、すなわち二官能基性単位間結合を介して単量体単位が連結されることによって高分子形成が行なわれる場合を対象とするに限られていた。著者はジイソシアヌ酸エステルのイソシアヌル環形成による重合反応の実験的研究に従事するにあたり、この反応においてはイソシアヌル環は3個の官能基よりなる単位間結合の例とみなされることに着目し、一般にこのような多官能基性単位間結合によっておこるゲル化に関する理論をあらたにつくりあげようとした。

著者のとった理論的手法は、本質的には Mayer が不完全気体の凝縮理論において採用し Stockmayer によって二官能基性単位間結合によるゲル化理論に応用された統計力学的方法に類しているが、著者はその理論的対象がこれらの場合に比して遥かに複雑であることによって生じる数学的困難を克服するため、理論の適用範囲を比較的単純な場合から順次複雑な場合へと拡大してゆく方法をとった。すなわちまず二官能基単量体の三官能基性単位間結合によるゲル化の場合から出発し、それを  $f$  官能基単量体の場合に、さらに  $f$  を異にする同一官能基をもつ任意種類数の単量体混合物の場合に拡張し、ついでこれを  $j$  官能基性単位間結合によるゲル化の場合に拡張し、さらに  $j$  の値を異にする任意種類数の単位間結合の混在によるゲル化の場合に拡張し、さらに単量体のもつ官能基の種類数がただ一つである場合からこれが一般に任意である場合に理論を拡張し、ついに理論をそのもっとも一般的な形態において完成した。

著者は自らジイソシアヌ酸エステルの重合反応についてゲル化実験を行ない、理論との比較を行なっている。三官能基性単位間結合とみなされるイソシアヌル環のほかに、二官能基性単位間結合とみなされるウレチジンジオン環の副生、および分子内環化の併起については、とくに補正理論を設け、実験と比較し

てその適用性を確かめている。著者はその一般理論をポリエポキシ化合物の重合反応，不飽和ポリエステル硬化反応，ポリビニル単量体の重合反応，高分子鎖の架橋反応など，従来の理論ではとりあつかい得なかったゲル化反応系を含む多くの場合に適用し，従来実験的に知られている諸量，すなわちゲル化点における反応進行度，ゲル化時間，ゲル化の限界初濃度などの測定値，あるいは重合開始剤量の影響等が満足に説明されるとしている。

著者の理論は従来のポリ縮合によるゲル化理論および架橋反応の理論を，そのもっとも簡単な特別の場合として包含し，その場合についてはこれらと全く同一の結果に導く。なお著者の理論は，その一般的な性格からして，単にゲル化の場合のみならず，一般の高分子形成や分子会合の場合にも適用されるのは明らかであり，また溶解度や凝固の問題など分子間相互作用の関係した物理化学の広い分野にわたってこの種の理論を応用する途を開いたものといえる。

以上のようにこの論文は，従来なかった多官能基性単位間結合によるゲル化理論をもっとも一般的な形で完成し，従来理論的研究の対象としえなかったいくつかの実際のゲル化反応の実験結果と比較してその適用性を確かめたものであって，その応用の範囲はきわめて広いと考えられ，学術上にもまた実際上にも貢献するところが大きい。

よってこの論文は工学博士の学位論文としての価値を有するものと認める。